NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 105

MARIA VISINTINI ROMANIN

COMPOSTI FENOLICI DI VINI ROSSI FRIULANI

NUOVI STUDI
DELLA
STAZIONE CHIMICO - AGRARIA SPERIMENTALE DI UDINE

PUBBLICAZIONE N. 105

MARIA VISINTINI ROMANIN

COMPOSTI FENOLICI DI VINI ROSSI FRIULANI

STUDIO ESEGUITO CON IL CONTRIBUTO FINANZIARIO DELLA REGIONE
FRIULI - VENEZIA GIULIA

Arti Grafiche Friulane - Udine - 1968

COMPOSTI FENOLICI DI VINI ROSSI FRIULANI

I composti fenolici, i quali comprendono numerose classi di composti aromatici molto diffusi nel regno vegetale, stanno assumendo ogni giorno una importanza sempre maggiore.

Essi sono costituenti naturali presenti nelle uve e nei vini in quantità più o meno sensibili. L'approfondire la loro conoscenza si rende ogni giorno più necessario anche per le importanti applicazioni possibili in enologia.

Lo studio dei composti fenolici è reso particolarmente difficile dal gran numero di essi, dalla loro instabilità, spesso dalla scarsa diversificazione delle loro caratteristiche chimico-fisiche, dai fattori chimico fisici che possono influire sulla loro sintesi e sulla loro conservazione.

Una messa a punto sui composti fenolici nelle uve e nei vini è stata portata a termine relativamente ai seguenti gruppi di composti: ac. fenolici, flovonosidi (antociani, flavonoli, leucoantociani, catechine) e tannini (4) mettendo in rilievo l'importanza che tali sostanze hanno dal punto di vista genetico, tecnologico e alimentare (5).

Le ricerche riferite in questa nota vogliono portare un contributo alla conoscenza della composizione chimica di due diffusi vini friulani, il Merlot e il Cabernet, nei riguardi di alcuni importanti composti fenolici.

Materiali e metodi

Su 24 campioni di Merlot, 10 di Cabernet e 2 di Rosso Friulano prodotti con uve delle colline e pianure friulane sono state eseguite le seguenti determinazioni e ricerche:

— pH, grado alcoolico, acidità totale, acidità volatile, anidride solforosa;

— Intensità colorante ($D_{420}+D_{520}$), Colore ($\frac{D_{420}}{D_{520}}$), V (reazione alla vanillina), LA (per tannini totali), $\frac{V}{LA}$ (per lo stato di polimerizzazione), tannini totali;

— Diglucosidi antocianici: malvina e peonina;
— Flavonoli (miricetina, quercetina, canferolo) e loro glucosidi;
— Catechine;
— Acidi fenolici.

I valori di pH sono stati ottenuti con un pHmetro Radiometer e le determinazioni correnti sono state eseguite secondo i metodi ufficiali per i vini.

L'intensità colorante e il colore dei vini sono stati determinati in base alle letture di densità ottiche eseguite a 420 e 520 mμ con uno spettrofotometro Beckman Mod. D.U. secondo la tecnica proposta da Sudraud (21) (22) su uno spessore di 1 mm del vino tal quale. L'intensità colorante è data dalla somma $D_{420}+D_{520}$, mentre il colore è dato dal rapporto $\frac{D_{420}}{D_{520}}$ (18) (20) (21).

I valori V e LA sono stati ottenuti utilizzando due reazioni che sono influenzate in modo diverso dal grado di condensazione delle catechine e dei leucoantociani (18) (20) (21).

Per ottenere V viene utilizzata la reazione (sec. Swain e Hillis 1959) con vanillina, reazione che diminuisce d'intensità con l'aumentare del grado di polimerizzazione [1]).

---

[1]) *Determinazione di V:*

Diluire il vino 50 volte con acqua distillata.

Reattivi: — Soluzione alcoolica contenente 10° d'alcool e 5 g di acido tartarico opportunatamente neutralizzata, diluita 50 volte
— Acido solforico al 70%
— Soluzione di vanillina preparata di fresco: g 1 in 100 ml di ac. solforico al 70%.

In 4 provette:

provetta n. 1: ml 4 di vino diluito 50 volte, 2 ml H_2O distill., 4 ml reattivo
Si ottiene D_1: somma delle densità ottiche del vino, del reattivo (giallo scuro) e della reazione del reattivo con le sostanze tanniche del vino;

provetta n. 2: ml 4 di vino diluito 50 volte, 2 ml H_2O distill., 4 ml H_2SO_4 70%
Si ottiene D_2: densità ottica dovuta alla colorazione del vino diluito in mezzo acido;

Per ottenere LA è stata applicata la reazione, utile anche per la determinazione dei tannini totali, secondo la quale a 100° C in mezzo acido i leucoantociani vengono trasformati in antocianidine [1]).

Con i valori delle densità ottiche ottenuti viene calcolato il rapporto $\frac{V}{LA}$.

La ricerca dei glucosidi antocianici fluorescenti è stata eseguita per via cromatografica monodimensionale a due solventi su strato sottile di cellulosa (7) e per via chimica secondo il metodo di Dorier e Verelle (8).

La tecnica cromatografica è stata la seguente:
strato sottile di cellulosa MN 300 spessore 500 μ.
1° solvente: acido acetico 2%, tempo 1h
2° solvente: alcool amilico terziario - CH_3COOH - H_2O (6:0.1:94) tempo 2h.

Sostanze di riferimento: malvina della ditta Fluka e peonina estratta da petali di peonia a fiore rosso cupo.

La ricerca dei diglucosidi per via chimica è stata eseguita secondo la tecnica di Dorier e Verelle (8) (24).

A 1 ml di vino vengono aggiunti:
1 goccia di HCl N, agitare;
1 ml di nitrito di sodio all'1%, agitare e attendere 2 minuti;
10 ml di alcool contenente 5% di ammoniaca. Agitare, filtrare o lasciar depositare.

Osservare alla luce ultravioletta.

---

provetta n. 3: ml 4 soluz. alcoolica diluita, 2 ml H_2O distill., 4 ml reattivo
Si ottiene D_3: densità ottica dovuta alla colorazione del reattivo;
provetta n. 4: ml 4 soluz. alcoolica diluita, 2 ml H_2O distill.. 4 ml H_2SO_4 70%
Questa soluzione viene usata come riferimento.

Le densità ottiche vengono misurate dopo 15-20' a 500 mμ con cuvette di un cm di spessore. $V = D_1 - (D_2 + D_3)$

[1]) *Determinazione di LA*

Diluire il vino 50 volte con H_2O distillata.
In 2 provette ml 4 di vino diluito, 2 ml di H_2O distill. e 6 ml di HCl conc.
Scaldare una provetta a b.m. a 100° con refrigerante a ricadere per 45', lasciar raffreddare 10' in acqua corrente al buio (le antocianidine sono instabili alla luce)
Aggiungere in tutte due le provette 1 ml d'alcool etilico.
Leggere la densità ottica delle due soluzioni in cuvette da 1 cm di spessore a 550 mμ bianco con H_2O.
La differenza fra le due letture corrisponde agli antociani formatisi per trasformazione dei leucoantociani, ammettendo che gli antociani naturali del vino non vengano influenzati dal riscaldamento.

La reazione è sensibilissima e la presenza di diglucosidi viene rivelata da una viva florescenza giallo-verde brillante.

Sui campioni di vino con presenza certa o dubbia di diglucosidi sono state inoltre eseguite, per conferma, ricerche cromatografiche su carta con le varie tecniche già descritte (23) (24).

Per la separazione dei glucosidi dei flavonoli e dei flavonoli (agliconi) i campioni sono stati sottoposti ad estrazioni ripetute con acetato di etile: 700 ml di vino vengono estratti in imbuto separatore per 5-6 volte con 100 ml di acetato di etile per volta.

Le fasi organiche riunite in evaporatore rotativo vengono concentrate e il residuo viene ripreso con pochi ml di alcool a 95°.

Per l'identificazione dei glucosidi è stata adottata la tecnica cromatografica monodimensionale su carta W. 1 con i solventi BAW fase organica, Ac. Acetico 2%, Britton Robinson e Forestal; bidimensionale su carta W. 1 con i solventi BAW fase organica e ac. acetico al 15% e la tecnica cromotografica bidimensionale su strato sottile di cellulosa MN 300 (strato 500 μ) con ac. Acetico 2% in prima direzione e BAW fase organica in 2ª direzione (1) (2) (14) (15) (17).

Per l'identificazione degli agliconi una parte della soluzione alcoolica contenente i glucosidi è stata sottoposta ad idrolisi con HCl 2N a caldo. I flavonoli sono stati poi estratti con etere etilico dalla soluzione idrolizzata e idenficati cromatograficamente su carta W. 1 con i solventi BAW fase org. e Forestal, operando in confronto con prodotti di riferimento: canferolo e quercetina della Ditta Fluka e miricetina estratta ed isolata dal Tè (9).

Si deve rilevare che una elevata percentuale di flavonoli esiste nei vini sotto forma di agliconi liberi e come tali vengono riscontrati nei cromatogrammi eseguiti sugli estratti prima dell'idrolisi.

L'osservazione dei cromatogrammi è stata eseguita alla luce del giorno e alla luce U.V. prima e dopo esposizione ai vapori di ammoniaca.

Gli estratti ottenuti con acetato di etile sono stati utilizzati anche per la ricerca delle catechine.

Nell'estratto in acetato di etile, oltre a flavonoli, acidi organici, acidi fenolici e tracce di antociani, passano catechine e leucoantociani.

I cromatogrammi su carta sviluppati con BAW fase org., Ac. Acetico 2% e Britton-Robinson sono stati spruzzati con il rivelatore vanillina (1 g in 10 ml di HCl conc.) la quale reagisce con le catechine e i leucoantociani dando colorazioni rosse .

Per raggiungere l'identificazione abbiamo operato in confronto con alcune catechine di riferimento della ditta Fluka.

L'isolamento della maggior parte degli acidi fenolici (benzoici e cinnamici) è stato ottenuto per estrazione con etere etilico, ma per alcuni di essi (acido clorogenico e acido ellagico), non solubili in etere, si è resa necessaria l'estrazione con acetato di etile.

L'estrazione con etere etilico è stata eseguita prima e dopo l'idrolisi alcalina per ottenere separatamente gli acidi liberi e combinati.

Gli acidi liberi sono stati separati direttamente da 200 ml di vino eseguendo l'estrazione in imbuto separatore con 100 ml di etere per 5 volte. Dagli estratti riuniti è stato scacciato l'etere in evaporatore rotativo e il residuo è stato ripreso con alcuni ml di alcool a 95°.

Gli acidi combinati, dopo saponificazione a temperatura ambiente per 4 ore (trattando i 200 ml di vino con 40 ml di NaOH 10N in atmosfera di azoto [1]). e riacidificazione (raffreddando in acqua ghiacciata) con HCl conc., vengono estratti con etere procedendo poi come per gli acidi liberi.

Per la separazione degli acidi fenolici dai due estratti, contenenti separatamente gli ac. liberi e gli acidi combinati, sono state adottate tecniche cromatografiche su carta e su strato sottile (25):

su carta W. 1 è stata adottata la cromatografia monodimensionale ascendente e discendente con i solventi Benzene-Ac. Acetico-Acqua, toluene-ac. acetico-acqua, Ac. Acetico al 2% e la cromatografia bidimensionale con i solventi BAW fase organica e Ac. Acetico al 2%.

su strato sottile di cellulosa sono stati usati vari solventi acquosi (25) mentre su strato sottile di gel di silice e di poliamide sono stati usati vari solventi organici (25).

I migliori risultati sono stati ottenuti su carta con Benzene-Ac. Acetico-H_2O (6 : 7 : 3) e su strato sottile di cellulosa MN 300 con Ac. Acetico al 2%.

Per l'identificazione le ricerche sono state sempre condotte in confronto con miscele dei seguenti acidi fenolici di riferimento: gallico, protocatechico, caffeico, gentisico, p-ossibenzoico, p-cumarico, o-cumarico, m-cumarico, siringico, vanillico, ferulico, salicilico e clorogenico. Per la rivelazione i cromatogrammi sono stati osservati alla luce U.V. (254 m μ) prima e dopo esposizione ai vapori di ammoniaca, e alla luce naturale dopo trattamento con $FeCl_3$, con ac. molibdico, con p-nitroanilina diazotata, con p-nitroanilina più Na_2CO_3, con diazobenzidina (25).

---

[1]) Alcuni acidi fenolici come gli acidi caffeico, protocatechico e gallico sono facilmente ossidabili in ambiente alcalino.

ALCUNE CARATTERISTICHE CHIMICHE DEI VINI

N.	Zona	Vino	Anno	pH	Alcool in volume %	Ac. totale in Ac. Tartarico ‰
1	Pianura centrale	Merlot	1959	3.84	11.70	4.50
2	» »	»	1962	3.86	12.50	5.50
3	Collina »	»	1962	3.75	12.20	4.95
4	Pianura »	»	1962	3.79	12.60	4.65
5	» orientale	»	1962	3.76	12.40	5.40
6	Collina centrale	»	1962	3.75	13.10	5.50
7	» orientale	»	1963	3.35	13.00	6.30
8	» »	»	1964	3.70	13.30	4.65
9	Pianura centrale	»	1964	3.86	13.30	5.50
10	» orientale	»	1964	3.66	12.30	5.78
11	» centrale	»	1965	3.80	11.40	5.80
12	» occidentale	»	1965	3.50	10.40	5.25
13	Collina orientale	»	1966	3.61	13.20	4.88
14	» »	»	1966	3.62	12.20	5.10
15	» »	»	1966	3.85	12.80	5.48
16	Pianura »	»	1966	3.80	12.60	4.65
17	» occidentale	»	1966	3.80	11.00	6.45
18	» orientale	»	1966	3.45	11.70	5.55
19	» centrale	»	1966	3.66	12.00	4.35
20	» »	»	1966	3.50	12.30	5.63
21	» »	»	1966	3.60	10.30	5.70
22	» nord occ.	»	1966	3.61	12.65	4.50
23	Collina centrale	»	1966	3.63	12.65	4.58
24	Pianura »	»	1966	4.05	11.20	5.33
		Valore Minimo		3.35	10.30	4.35
		Valore Massimo		4.05	13.30	6.45
		Valore Medio		3.70	12.20	5.26
25	Pianura centrale	Cabernet	1962	3.84	12.40	5.18
26	Collina »	»	1962	3.76	12.20	5.50
27	» orientale	»	1963	3.59	12.90	4.27
28	» »	»	1964	3.95	12.80	4.73
29	Pianura occidentale	»	1965	3.50	10.40	5.10
30	Collina orientale	»	1966	3.68	13.50	4.07
31	» »	»	1966	3.80	12.95	5.63
32	Pianura centrale	»	1966	3.85	14.00	4.88
33	Collina »	»	1966	3.57	12.80	4.80
34	Pianura »	»	1966	3.82	11.10	5.40
		Valore Minimo		3.50	10.40	4.27
		Valore Massimo		3.95	14.00	5.63
		Valore Medio		3.74	12.51	4.96
35	Pianura centrale	Rosso Comune	1965	3.65	10.10	5.40
36	» occidentale	» »	1966	3.64	10.00	5.40
		Valore Minimo		3.35	10.00	4.27
		Valore Massimo		4.05	14.00	6.45
		Valore Medio		3.71	12.17	5.18

Ac. Volatile in Ac. Ac. corretta ‰	Anidride solforosa totale mg‰	D_{420}	D_{520}	Intensità colorante $D_{420}+D_{520}$	Colore $\frac{D_{420}}{D_{520}}$	V	LA	$\frac{V}{LA}$	Tannini totali g/l
0.624	16.0	0.283	0.302	0.585	0.937	0.230	0.128	1.797	2.50
0.757	19.2	0.310	0.343	0.653	0.903	0.234	0.139	1.683	2.66
0.492	72.4	0.195	0.240	0.435	0.813	0.071	0.082	0.865	1.63
0.551	57.6	0.228	0.285	0.513	0.800	0.126	0.083	1.518	1.65
0.533	121.6	0.146	0.144	0.290	1.013	0.153	0.093	1.645	1.81
0.450	64.0	0.209	0.291	0.500	0.718	0.217	0.100	2.170	1.95
0.412	76.8	0.203	0.250	0.453	0.812	0.158	0.122	1.295	2.35
0.391	44.8	0.173	0.177	0.350	0.977	0.077	0.078	0.987	1.56
0.750	76.8	0.221	0.259	0.480	0.853	0.111	0.091	1.219	1.79
0.586	121.0	0.155	0.150	0.305	1.033	0.217	0.103	2.106	2.05
0.773	12.8	0.333	0.400	0.733	0.833	0.232	0.119	1.949	2.28
0.947	76.8	0.152	0.190	0.342	0.800	0.116	0.082	1.415	1.63
0.409	32.0	0.207	0.273	0.480	0.758	0.119	0.066	1.803	1.33
0.559	12.8	0.320	0.393	0.713	0.814	0.271	0.128	2.117	2.50
0.967	55.7	0.249	0.337	0.586	0.738	0.151	0.073	2.068	1.45
0.609	102.4	0.162	0.183	0.345	0.885	0.137	0.069	1.985	1.38
0.517	118.4	0.117	0.144	0.261	0.813	0.158	0.109	1.450	2.12
0.296	86.4	0.192	0.270	0.462	0.711	0.083	0.093	0.892	1.81
0.284	108.8	0.188	0.257	0.445	0.732	0.067	0.081	0.827	1.61
0.526	96.0	0.158	0.160	0.318	0.988	0.077	0.104	0.740	2.08
0.358	76.8	0.174	0.254	0.428	0.685	0.097	0.085	1.141	1.69
0.512	38.4	0.278	0.370	0.648	0.751	0.102	0.083	1.228	1.65
0.634	44.8	0.193	0.231	0.424	0.835	0.106	0.078	1.358	1.56
0.558	80.0	0.173	0.213	0.386	0.812	0.144	0.122	1.180	2.35
0.284	12.8	0.117	0.144	0.261	0.711	0.067	0.066	0.740	1.33
0.967	121.6	0.333	0.400	0.733	1.033	0.234	0.139	2.170	2.66
0.562	67.2	0.209	0.254	0.463	0.834	0.144	0.096	1.477	1.89
0.602	54.4	0.203	0.231	0.434	0.878	0.188	0.120	1.567	2.31
0.545	102.4	0.149	0.206	0.355	0.723	0.131	0.090	1.455	1.75
0.314	64.0	0.225	0.257	0.482	0.875	0.173	0.121	1.430	2.33
0.389	28.8	0.212	0.243	0.455	0.872	0.072	0.056	1.286	1.12
0.916	68.5	0.155	0.198	0.353	0.783	0.070	0.097	0.722	1.90
0.385	25.6	0.197	0.255	0.452	0.773	0.075	0.060	1.250	1.20
0.461	121.6	0.205	0.281	0.486	0.729	0.177	0.134	1.320	2.59
0.513	76.8	0.282	0.271	0.554	1.037	0.000	0.052	0.000	1.07
0.762	48.0	0.239	0.302	0.541	0.791	0.119	0.082	1.451	1.63
0.539	92.8	0.153	0.190	0.343	0.805	0.174	0.093	1.871	1.81
0.314	25.6	0.149	0.190	0.343	0.723	0.000	0.052	0.000	1.07
0.762	121.6	0.285	0.302	0.554	1.037	0.188	0.134	1.871	2.59
0.543	68.3	0.202	0.244	0.446	0.827	0.118	0.091	1.235	1.77
0.834	115.2	0.207	0.276	0.483	0.750	0.170	0.112	1.518	2.15
0.530	65.3	0.198	0.303	0.501	0.653	0.106	0.064	1.656	1.30
0.284	12.8	0.117	0.144	0.261	0.711	0.000	0.052	0.000	1.07
0.967	121.6	0.333	0.400	0.733	1.037	0.234	0.139	2.170	2.66
0.563	68.8	0.207	0.254	0.461	0.825	0.136	0.094	1.416	1.85

RISULTATI.

Nei prospetti 1, 2, 3, 4, 5, sono riportati i dati ottenuti da tutte le determinazioni eseguite sui 24 vini Merlot, 10 Cabernet e 2 Rossi comuni. Le differenze rilevate sono risultate non di notevole ampiezza e pertanto è giustificabile la media generale dei vini locali.

Nel prospetto 1 sono riportati i dati di carattere generale (tipo di vino, anno di produzione, zona di provenienza delle uve [1]) e i valori relativi

— ai 24 vini Merlot di:
pH (val. medio, min, max: 3.70, 3.35, 4.05), Alcool in volume % (12.20, 10.30, 13.30), Acidità totale in acido tartarico ‰ (5.26, 4.35, 6.45), Acidità volatile corr. ‰ (0.562, 0.284, 0.967), Anidride solforosa totale mg ‰ (67.2, 12.8), 121.6);

— ai 10 vini Cabernet di:
pH (3.74, 3.50, 3.95), Alcool in volume % (12.51, 10.40, 14.00), Acidità totale ‰ (4.96, 4.27, 5.63), Acidità volatile corr. ‰ (0.543, 0.314, 0.762), Anidride solforosa totale mg ‰ (68.3, 25.6, 121.6);

— ai 36 vini rossi (24 Merlot, 10 Cabernet, 2 Rossi comuni) di:
pH (3.71, 3.35, 4.05), Alcool in volume % (12.17, 10.00, 14.00), Acidità totale ‰ (5.18), 4.27, 6.45), Acidità volatile ‰ (0.563, 0.284, 0.967), Anidride solforosa mg ‰ (68.8, 12.8, 121.6).

Sono da rilevare alcuni valori alti di pH e le sensibili differenze nei contenuti in anidride solforosa, i cui dati massimi però non raggiungono mai valori prossimi ai 200 mg/l ammessi per legge.

Nel prospetto 1 sono riportati pure i valori di Densità Ottica a 420 mμ e a 520 mμ la cui somma ($D_{420}+D_{520}$) dà l'« Intensità Colorante » i cui valori medio min. e max. sono rispettivamente per i vini Merlot 0.463, 0.261, 0.733; per i vini Cabernet 0.446, 0.343, 0.554; per i 36 vini 0.461, 0,261, 0.733. Per il rapporto $\frac{D_{420}}{D_{520}}$ si hanno rispettivamente i seguenti valori medio, min. max.: 24 vini Merlot 0.834, 0.711, 1.033; 10 Cabernet 0.827, 0.723, 1.027, 36 vini 0.825, 0.711, 1.037.

In generale da vini genuini si dovrebbero ottenere dati $D_{420} < D_{520}$ nel caso di vini giovani e $D_{420} > D_{520}$ nel caso di vini vecchi.

Il rapporto $\frac{D_{420}}{D_{520}}$ dovrebbe esprimere l'intensità in colore giallo in rapporto all'intensità in colore rosso dei vini. Tale rapporto dovrebbe aumentare con l'invecchiamento (20) (21) (22).

---

[1]) Per ovvie ragioni le Aziende Vitivinicole non vengono qui indicate.

Con i valori di V ottenuti in base alla reazione alla vanillina e con i valori di LA ottenuti per trasformazione dei leucoantociani in antocianidine sono stati calcolati i rapporti $\frac{V}{LA}$. I valori medio, min. e max. di tali rapporti per i vini in esame, sono rispettivamente i seguenti: 24 Merlot: 1.477, 0.740, 2.170; 10 Cabernet: 1.235, 0.000, 1.871; 36 vini: 1.416, 0.000, 2.170.

V ci dà l'intensità della reazione con vanillina e la reazione è tanto più debole quanto più i tannini sono condensati; LA ci dà la quantità di tannini totali per trasformazione dei leucoantociani; il rapporto $\frac{V}{LA}$ dovrebbe dare un valore indice sullo stato di polimerizzazione.

E' interessante riportare i valori di $\frac{V}{LA}$ ottenuti da Ribéreau-Gayon (18) con vini di annate diverse ma di uno stesso podere:

Annate	Tannini totali (leucoantociani; g/l)	$\frac{V}{LA}$
1962	1.50	1.44
1961	1.85	1.35
1960	1.50	1.38
1958	2.35	1.05
1953	2.30	1.00
1947	3.70	0.76
1938	2.70	0.89
1921	4.40	0.72

Ribéreau-Gayon conclude che la reazione dei leucoantociani è valida per il dosaggio dei tannini del vino mentre il rapporto $\frac{V}{LA}$ può essere considerato solo un tentativo per la determinazione dello stato di condensazione (18) (20).

Sempre nel prospetto 1 vengono riportati infine i dati dei tannini totali espressi in g/l, i cui valori medio, min. max sono: 24 Merlot: 1.89, 1.33, 2.66; 10 Cabernet: 1.77, 1.07, 2.59; 36 vini rossi: 1.85, 1.07, 2.66.

Data la disformità di provenienza dei campioni e la non conoscenza dei trattamenti eseguiti su di essi, per i vini commerciali in

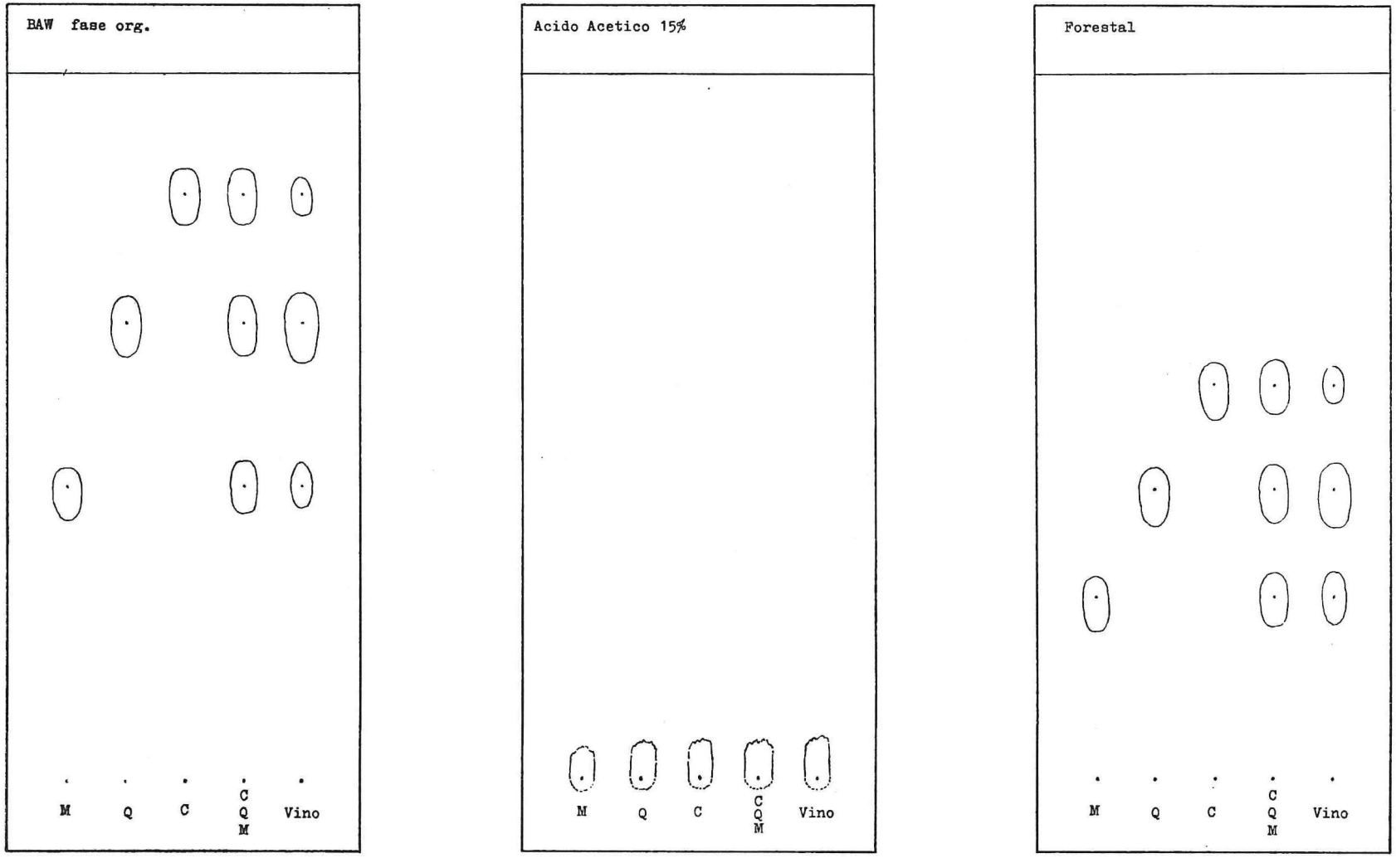


Fig. 1 - Separazione cromatografica su carta W 1 dei flavonoli: Miricetina - Quercetina - Canferolo.

esame non si può trarre alcuna conclusione e i risultati ottenuti con le determinazioni di V e LA sono di dubbia interpretazione e vengono riportati puramente a carattere informativo.

I diglucosidi antocianici fluorescenti malvina (3,5 diglucoside della malvidina) e peonina (3,5 diglucoside della peonidina) sono risultati sicuramente assenti nei 24 vini Merlot e nei 10 Cabernet, mentre in uno dei due vini rossi comuni sono risultati presenti in tracce.

I tre flavonoli (agliconi) da noi messi in evidenza nei vini rossi in esame sono: conferolo, quercetina e miricetina, i quali risultano presenti in tutti i vini in quantità sempre sensibili ma variabili tanto come glucosidi che come agliconi liberi.

Dai glucosidi dei flavonoli contenuti nell'uva si liberano durante la fermentazione alte percentuali di agliconi che si riscontrano in tutti gli estratti in acetato di etile e sono facilmente separabili dai glucosidi per cromatografia, perchè con i solventi acquosi (ac. ac. 15%, Britton Robinson, Ac. Ac. 2%) restano fermi o raccolti alla partenza (Fig. 1).

Il dosamento dei glucosidi dei flavonoli è risultato particolarmente delicato a causa principalmente del basso contenuto di essi in alcuni campioni, mentre la determinazione quantitativa degli agliconi è risultata più facile e ha fornito valori più attendibili.

I dati riportati nel prospetto n. 2 sono di larga indicazione.

Nel prospetto 2 sono riportati inoltre alcuni dati orientativi sul contenuto nei vini di sette composti i quali vengono estratti con acetato di etile, e risultano presenti in considerevole quantità.

Dopo cromatografia su carta eseguita con il solvente BAW fase org. tali composti reagiscono con vanillina dando: due macchie rosse di natura ignota (con valori bassi di Rf), tre macchie rosse dovute alle catechine (con valori medi di Rf) e due macchie violette i cui valori di Rf sono molto elevati (Fig. 2).

I valori medi di Rf ottenuti su carta W. 1, solvente BAW fase organica sono i seguenti e concordano con i dati riportati da Stonestreet (21):

composto ignoto (rosso)	Rf	0.20	(0.18-0.22)
» » »	»	0.30	(0.29-0.32)
dl gallocatechina »	»	0.38	(0.38-0.39)
l-epicatechina »	»	0.48	(0.47-0.49)
d-catechina »	»	0.59	(0.58-0.59)
composto ignoto (viola)	»	0.79	(0.78-0.80)
» » »	»	0.86	(0.84-0.88)

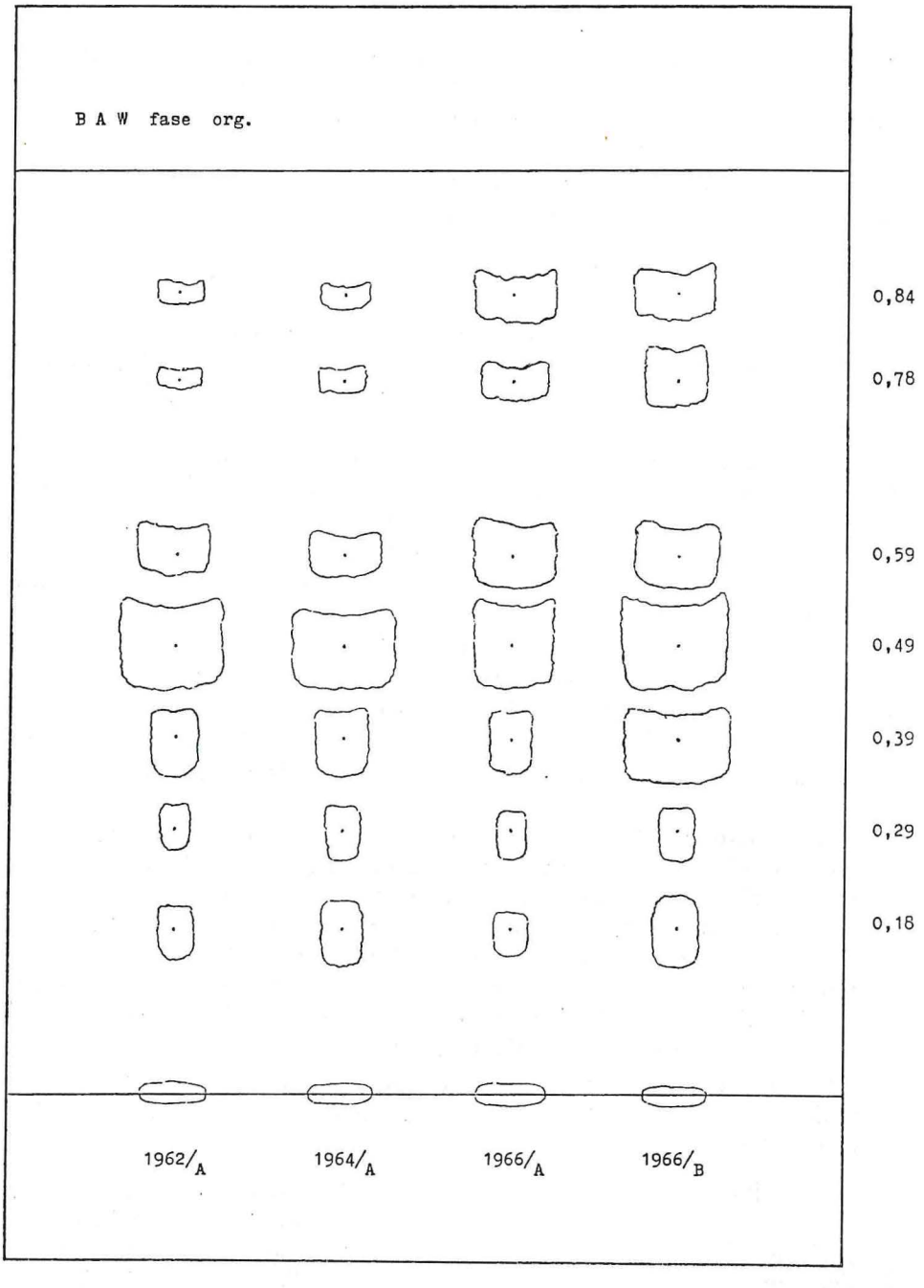


Fig. 2 - Separazione cromatografica su carta W. 1 delle catechine estratte da vino Merlot dei vitigni A (1962, 1964, 1966) e B (1966). Solvente BAW-org., rivelatore vanillina.

N	Vino	Anno	Diglucosidi degli antociani	Glucosidi dei flavonoli	Flavonoli			Macchie che reagiscono con vanillina (Crom. Carta W. 1 solv. BAW-org.)						
					Miricetina	Quercetina	Canferolo	0.20 rossa ?	0.30 rossa ?	0.38 rossa dl-Gallocat.	0.48 rossa l-epic.	0.59 rossa d-catech.	0.79 viola ?	0.86 viola ?
1	Merlot	1959	assenti	8+	3+	7+	1+	+	+	1+	1+	2+	++	++
2	»	1962	»	5+	2+	4+	1+	+	++	2+	2+	2+	++	++
3	»	1962	»	1+	tr	1+	tr	++	++	3+	2+	3+	+++	+++
4	»	1962	»	6+	3+	4+	1+	+	+	1+	2+	2+	+++	++
5	»	1962	»	1+	tr	1+	tr	+	+	3+	3+	4+	+	++
6	»	1962	»	5+	1+	4+	1+	+	+	2+	2+	2+	++	++
7	»	1963	»	8+	2+	7+	2+	+	+	1+	1+	2+	+	+
8	»	1964	»	7+	2+	6+	2+	+	+	2+	1+	2+	+++	+++
9	»	1964	»	6+	3+	5+	tr	+	+	2+	2+	2+	+++	++
10	»	1964	»	1+	tr	1+	tr	++	++	3+	3+	3+	+	+
11	»	1965	»	6+	2+	5+	1+	++	++	2+	2+	3+	++	++
12	»	1965	»	5+	2+	4+	1+	+	+	1+	1+	2+	++	++
13	»	1966	»	10+	3+	7+	2+	+	+	3+	2+	3+	++	+++
14	»	1966	»	10+	3+	7+	2+	++	++	4+	3+	5+	++	++
15	»	1966	»	8+	3+	6+	2+	++	++	3+	3+	4+	++	+
16	»	1966	»	2+	1+	2+	tr	++	++	3+	3+	4+	+++	+++
17	»	1966	»	3+	1+	2+	1+	++	++	3+	2+	4+	++	+++
18	»	1966	»	3+	tr	3+	1+	+	+	3+	2+	3+	++	++
19	»	1966	»	5+	2+	4+	1+	+	+	2+	2+	2+	+	+++
20	»	1966	»	6+	2+	5+	1+	++	++	3+	2+	3+	++	++
21	»	1966	»	2+	1+	2+	tr	++	++	4+	3+	4+	++	++
22	»	1966	»	2+	1+	2+	tr	+	+	1+	1+	2+	+++	++
23	»	1966	»	2+	1+	2+	tr	++	++	2+	1+	2+	++	++
24	»	1966	»	4+	1+	4+	1+	++	++	3+	2+	3+	+++	++
25	Cabernet	1962	»	5+	2+	4+	1+	+	+	2+	2+	2+	++	++
26	»	1962	»	6+	2+	4+	2+	+	+	1+	2+	2+	+	+
27	»	1963	»	3+	1+	3+	1+	+	+	2+	1+	2+	++	++
28	»	1964	»	5+	2+	4+	1+	?	?	1+	1+	1+	?	?
29	»	1965	»	3+	1+	3+	1+	+	+	2+	2+	2+	++	++
30	»	1966	»	9+	3+	6+	2+	++	++	2+	1+	2+	++	++
31	»	1966	»	6+	2+	5+	1+	++	++	2+	1+	2+	++	++
32	»	1966	»	1+	tr	1+	tr	+	+	1+	1+	1+	+	+
33	«	1966	»	8+	3+	6+	1+	++	++	2+	2+	2+	++	++
34	»	1966	»	6+	2+	5+	1+	+	+	2+	1+	2+	+++	++
35	Rosso Comune	1965	presenti	9+	3+	6+	2+	+	+	2+	2+	2+	++	++
36	Rosso Comune	1966	assenti	2+	1+	1+	tr	++	++	2+	2+	3+	++	++

ACIDI FENOLICI LIBERI (mg/l) PROSPETTO 3

N	Vino	Anno	Benzoici						Cinnamici			Totale Benzoici	Totale Cinnamici	Totale Benzoici + Cinnamici
			p-ossibenz.	protocatech.	vanillico	gallico	siringico	gentisico	p-cumarico	caffeico	ferulico			
1	Merlot	1959	0.2	1.7	3.3	4.2	0.8	0.2	2.5	5.0	0.1	10.4	7.6	18.0
2	»	1962	0.8	4.2	3.3	4.2	0.1	0.3	5.0	5.8	0.1	12.9	10.9	23.8
3	»	1962	0.8	tr	2.5	4.2	0.8	0.2	2.5	0.2	0.2	8.5	2.9	11.4
4	»	1962	0.8	2.5	5.0	3.3	0.2	0.3	3.3	0.8	0.1	12.1	4.2	16.3
5	»	1962	0.8	2.5	0.8	4.2	0.1	0.2	1.7	0.8	0.1	8.6	2.6	11.2
6	»	1962	0.8	0.8	4.2	5.0	0.1	0.2	0.8	0.2	0.1	11.1	1.1	12.2
7	»	1963	0.8	0.2	0.8	4.2	0.2	0.2	2.5	0.2	0.2	6.4	2.9	9.3
8	»	1964	0.4	tr	0.8	3.3	0.2	0.2	2.1	0.2	0.2	4.9	2.5	7.4
9	»	1964	0.3	2.5	3.3	3.3	0.8	0.2	1.7	1.7	0.1	10.4	3.5	13.9
10	»	1964	0.8	1.7	0.8	5.8	0.1	0.2	0.8	0.2	0.1	9.4	1.1	10.5
11	»	1965	0.8	2.5	4.2	4.2	0.1	0.8	4.2	6.7	0.1	12.6	11.0	23.6
12	»	1965	0.8	0.2	1.7	4.2	0.2	0.8	0.8	1.7	0.2	7.9	2.7	10.6
13	»	1966	0.4	tr	3.3	5.0	0.2	0.8	1.2	5.0	0.1	9.7	6.3	16.0
14	»	1966	0.3	tr	4.2	4.2	0.8	0.2	5.0	6.7	0.1	9.7	11.8	21.5
15	»	1966	0.6	1.7	2.5	3.3	0.8	0.2	0.8	1.7	0.1	9.1	2.6	11.7
16	»	1966	0.6	1.7	3.3	4.2	0.1	0.3	1.2	1.7	0.1	10.2	3.0	13.2
17	»	1966	0.8	0.2	0.8	4.2	0.1	0.8	0.3	1.7	0.2	6.9	2.2	9.1
18	»	1966	0.8	0.2	0.8	6.7	0.4	0.2	1.7	1.7	0.2	9.1	3.6	12.7
19	»	1966	0.8	0.8	1.2	5.0	0.2	0.2	0.8	1.7	0.2	8.2	2.7	10.9
20	»	1966	0.4	tr	1.7	4.2	0.4	0.2	2.1	0.2	0.2	6.9	2.5	9.4
21	»	1966	0.6	tr	0.8	3.3	0.1	0.4	1.7	0.2	0.1	5.2	2.0	7.2
22	»	1966	0.6	tr	1.7	4.2	0.1	0.2	2.1	0.2	0.1	6.8	2.4	9.2

23	»	1966	0.8	tr	2.5	3.3	0.1	0.8	1.7	0.2	0.1	7.5	2.0	9.5
24	»	1966	0.6	3.3	5.0	5.0	0.2	0.3	3.3	0.8	0.1	14.4	4.2	18.6
	Valore Minimo		0.2	tr	0.8	3.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	4.9	1.1	7.2
	Valore Massimo		0.8	4.2	5.0	6.7	0.8	0.8	5.0	6.7	0.2	14.4	11.8	23.8
	Valore Medio		0.6	1.1	2.4	4.3	0.3	0.4	2.1	1.9	0.1	9.1	4.1	13.2
25	Cabernet	1962	0.3	2.5	5.0	5.8	0.2	0.3	2.5	0.8	0.1	14.1	3.4	17.5
26	»	1962	0.6	2.5	2.5	5.0	0.1	0.2	0.8	1.7	0.1	10.9	2.6	13.5
27	»	1963	0.8	0.8	0.8	5.8	0.2	0.2	1.7	0.8	0.2	8.6	2.7	11.3
28	»	1964	0.8	3.3	4.2	3.3	0.8	0.8	2.5	2.5	0.1	13.2	5.1	18.3
29	»	1965	0.8	0.2	0.8	3.3	0.1	0.2	0.8	1.7	0.2	5.4	2.7	8.1
30	»	1966	0.8	tr	3.3	3.3	0.4	0.8	1.7	5.0	0.1	8.6	6.8	15.4
31	»	1966	0.8	3.3	2.5	5.8	0.1	0.3	2.5	0.8	0.1	12.8	3.4	16.2
32	»	1966	0.6	tr	2.5	3.3	0.8	0.2	3.3	0.2	0.2	7.4	3.7	11.1
33	»	1966	0.8	tr	1.7	4.2	0.1	0.2	0.8	0.2	0.1	7.0	1.1	8.1
34	»	1966	0.4	3.3	4.2	3.3	0.2	0.3	2.5	1.7	0.1	11.7	4.3	16.0
	Valore Minimo		0.3	tr	0.8	3.3	0.1	0.2	0.8	0.2	0.1	7.0	1.1	8.1
	Valore Massimo		0.8	3.3	5.0	5.8	0.8	0.8	3.3	5.0	0.2	14.1	6.8	18.3
	Valore Medio		0.7	1.6	2.8	4.3	0.3	0.4	1.9	1.5	0.1	10.0	3.6	13.6
35	Rosso com.	1965	0.8	0.2	0.8	3.3	0.1	0.2	0.8	1.7	0.2	5.4	2.7	8.1
36	» »	1966	0.4	tr	2.5	4.2	0.1	0.8	1.2	3.3	0.1	8.0	4.6	12.6
	Valore Minimo		0.2	tr	0.8	3.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	4.9	1.1	7.2
	Valore Massimo		0.8	4.2	5.0	6.7	0.8	0.8	5.0	6.7	0.2	14.4	11.8	23.8
	Valore Medio		0.6	1.2	2.5	4.3	0.3	0.4	2.0	1.8	0.1	9.2	3.9	13.2

ACIDI FENOLICI COMBINATI (mg/l) PROSPETTO 4

N	Vino	Anno	Benzoici						Cinnamici			Totale Benzoici	Totale Cinnamici	Totale Benzoici + Cinnamici
			p-ossibenz.	protocatech.	vanillico	gallico	siringico	gentisico	p-cumarico	caffeico	ferulico			
1	Merlot	1959	0.1	0.8	2.5	0.8	1.7	ass	10.0	1.7	0.2	5.9	11.9	17.8
2	»	1962	0.1	1.7	0.8	0.4	0.2	»	11.7	2.5	0.8	3.2	15.0	18.2
3	»	1962	0.2	tr	0.2	0.8	1.7	»	7.5	5.0	0.8	2.9	13.3	16.2
4	»	1962	0.1	tr	2.5	0.2	2.5	»	15.0	5.0	0.8	5.3	20.8	26.1
5	»	1962	0.1	tr	0.8	0.8	0.2	»	11.7	4.2	0.2	1.9	16.1	18.0
6	»	1962	0.1	tr	1.7	0.2	1.7	»	13.3	4.2	0.2	3.7	17.7	21.4
7	»	1963	0.2	2.5	0.2	0.2	0.8	»	5.8	3.3	0.3	3.9	9.4	13.3
8	»	1964	0.1	tr	0.2	0.8	0.8	»	6.7	5.0	0.4	1.9	12.1	14.0
9	»	1964	0.1	tr	2.5	0.2	1.7	»	8.3	4.2	0.2	4.5	12.7	17.2
10	»	1964	0.1	tr	0.8	0.8	0.2	»	10.0	4.2	0.2	1.9	14.4	16.3
11	»	1965	0.1	0.8	1.7	0.3	0.2	»	8.3	2.3	0.2	3.1	10.8	13.9
12	»	1965	0.2	2.5	0.8	0.2	0.8	»	5.0	5.0	0.3	4.5	10.3	14.8
13	»	1966	0.2	tr	1.7	0.3	1.7	»	8.3	6.7	0.8	3.9	15.8	19.7
14	»	1966	0.2	tr	1.7	0.3	1.7	»	11.7	8.3	1.7	3.9	21.7	25.6
15	»	1966	0.1	tr	1.7	0.2	2.5	»	12.5	5.8	0.4	4.5	18.7	23.2
16	»	1966	0.1	tr	1.7	0.2	1.7	»	12.5	3.3	0.8	3.7	16.6	20.3
17	»	1966	0.2	2.5	0.2	0.2	0.2	»	5.0	3.3	0.3	3.1	8.6	11.7
18	»	1966	0.2	2.5	0.2	0.2	0.8	»	6.7	5.8	0.3	3.9	12.8	16.7
19	»	1966	0.2	2.5	0.4	0.2	0.4	»	6.7	5.8	0.2	3.7	12.7	16.4
20	»	1966	0.2	tr	0.2	0.8	0.8	»	5.8	4.2	0.4	2.0	10.4	12.4
21	»	1966	0.1	tr	0.4	0.2	0.1	»	5.8	4.2	0.4	0.8	10.4	11.2
22	»	1966	0.1	tr	0.8	0.2	1.7	»	5.8	3.3	0.4	2.8	9.5	12.3

23	»	0.2	tr	0.4	0.2	0.1	»	5.8	5.0	0.8	0.9	11.6	12.5
24	»	0.1	tr	1.7	0.8	1.7	»	13.3	5.0	0.4	4.3	18.7	23.0
	Valore Minimo	0.1	tr	0.2	0.2	0.1	—	5.0	1.7	0.2	0.8	8.6	11.2
	Valore Massimo	0.2	2.5	2.5	0.8	2.5	—	15.0	8.3	1.7	5.9	21.7	26.1
	Valore Medio	0.1	0.7	1.1	0.4	1.1	—	8.9	4.5	0.5	3.3	13.8	17.2
25	Cabernet 1962	0.1	tr	1.7	0.2	1.7	»	12.5	4.2	0.4	3.7	17.1	20.8
26	» 1962	0.1	0.8	0.4	0.8	0.2	»	11.7	5.0	0.2	2.3	16.9	19.2
27	» 1963	0.2	2.5	0.2	0.2	0.8	»	6.7	5.8	0.3	3.9	12.8	16.7
28	» 1964	0.1	tr	2.5	0.2	1.7	»	7.5	5.0	0.2	4.5	12.7	17.2
29	» 1965	0.2	1.7	0.2	0.2	0.2	»	5.0	5.0	0.3	2.5	10.3	12.8
30	» 1966	0.2	tr	1.7	0.2	2.5	»	12.5	5.8	1.7	4.6	20.0	24.6
31	» 1966	0.1	tr	0.8	1.7	0.2	»	12.5	5.0	0.8	2.8	18.3	21.1
32	» 1966	0.2	tr	0.2	0.8	1.7	»	6.7	5.0	0.8	2.9	12.5	15.4
33	» 1966	0.2	tr	0.8	0.2	0.1	»	6.7	4.2	0.8	1.3	11.7	13.0
34	» 1966	0.1	tr	1.7	0.2	1.7	»	13.3	5.8	0.4	3.7	19.5	23.2
	Valore Minimo	0.1	tr	0.2	0.2	0.1	—	5.0	4.2	0.2	1.3	10.3	12.8
	Valore Massimo	0.2	2.5	2.5	1.7	2.5	—	13.3	5.8	1.7	4.6	20.0	24.6
	Valore Medio	0.2	0.5	1.0	0.5	1.1	—	9.5	5.1	0.6	3.2	15.2	18.4
35	Rosso com. 1965	0.2	tr	0.2	0.2	0.2	»	5.0	5.0	0.3	0.8	10.3	11.1
36	» » 1966	0.2	tr	0.8	0.3	0.1	»	6.7	5.0	0.2	1.4	11.9	13.3
	Valore Minimo	0.1	tr	0.2	0.2	0.1	—	5.0	1.7	0.2	0.8	8.6	11.1
	Valore Massimo	0.2	2.5	2.5	1.7	2.5	—	15.0	8.3	1.7	5.9	21.7	26.1
	Valore Medio	0.1	0.6	1.0	0.4	1.0	—	8.9	4.7	0.5	3.2	14.1	17.2

ACIDI FENOLICI TOTALI (liberi + combinati, mg/l) PROSPETTO 5

N	Vino	Anno	Benzoici						Cinnamici			Totale Benzoici	Totale Cinnamici	Totale Benzoici + Cinnamici
			p-ossibenz.	protocatech.	vanillico	gallico	siringico	gentisico	p-cumarico	caffeico	ferulico			
1	Merlot	1959	0.3	2.5	5.8	5.0	2.5	0.2	12.5	6.7	0.3	16.3	19.5	35.8
2	»	1962	0.9	5.9	4.1	4.6	0.3	0.3	16.7	8.3	0.9	16.1	25.9	42.0
3	»	1962	1.0	tr	2.7	5.0	2.5	0.2	10.0	5.2	1.0	11.4	16.2	27.6
4	»	1962	0.9	2.5	7.5	3.5	2.7	0.3	18.3	5.8	0.9	17.4	25.0	42.4
5	»	1962	0.9	2.5	1.6	5.0	0.3	0.2	13.4	5.0	0.3	10.5	18.7	29.2
6	»	1962	0.9	0.8	5.9	5.2	1.8	0.2	14.1	4.4	0.3	14.8	18.8	33.6
7	»	1963	1.0	2.7	1.0	4.4	1.0	0.2	8.3	3.5	0.5	10.3	12.3	22.6
8	»	1964	0.5	tr	1.0	4.1	1.0	0.2	8.8	5.2	0.6	6.8	14.6	21.4
9	»	1964	0.4	2.5	5.8	3.5	2.5	0.2	10.0	5.9	0.3	14.9	16.2	31.1
10	»	1964	0.9	1.7	1.6	6.6	0.3	0.2	10.8	4.4	0.3	11.3	15.5	26.8
11	»	1964	0.9	3.3	5.9	4.5	0.3	0.8	12.5	9.0	0.3	15.7	21.8	37.5
12	»	1965	1.0	2.7	2.5	4.4	1.0	0.8	5.8	6.7	0.5	12.4	13.0	25.4
13	»	1966	0.6	tr	5.0	5.3	1.9	0.8	9.5	11.7	0.9	13.6	22.1	35.7
14	»	1966	0.5	tr	5.9	4.5	2.5	0.2	16.7	15.0	1.8	13.6	33.5	47.1
15	»	1966	0.7	1.7	4.2	3.5	3.3	0.2	13.3	7.5	0.5	13.6	21.3	34.9
16	»	1966	0.7	1.7	5.0	4.4	1.8	0.3	13.7	5.0	0.9	13.9	19.6	33.5
17	»	1966	1.0	2.7	1.0	4.4	0.3	0.8	5.3	5.0	0.5	10.0	10.8	20.8
18	»	1966	1.0	2.7	1.0	6.9	1.2	0.2	8.4	7.5	0.5	13.0	16.4	29.4
19	»	1966	1.0	3.3	1.6	5.2	0.6	0.2	7.5	7.5	0.4	11.9	15.4	27.3
20	»	1966	0.6	tr	1.9	5.0	1.2	0.2	7.9	4.4	0.6	8.9	12.9	21.8
21	»	1966	0.7	tr	1.2	3.5	0.2	0.4	7.5	4.4	0.5	6.0	12.4	18.4
22	»	1966	0.7	tr	2.5	4.4	1.8	0.2	7.9	3.5	0.5	9.6	11.9	21.5

23		1.0	tr	2.9	3.5	0.2	0.8	7.5	5.2	0.9	8.4	13.6	22.0
24		0.7	3.3	6.7	5.8	1.9	0.3	16.6	5.8	0.5	18.7	22.9	41.6
	Valore Minimo	0.3	tr	1.0	3.5	0.3	0.2	5.3	3.5	0.3	6.0	10.8	18.4
	Valore Massimo	1.0	5.9	7.5	6.9	3.3	0.8	18.3	15.0	1.8	18.7	33.5	47.1
	Valore Medio	0.8	1.8	3.5	4.7	1.4	0.4	11.0	6.4	0.6	12.5	17.9	30.4
25	Cabernet 1962	0.4	2.5	6.7	6.0	1.9	0.3	15.0	5.0	0.5	17.8	20.5	38.3
26	» 1962	0.7	3.3	2.9	5.8	0.3	0.2	12.5	6.7	0.3	13.2	19.5	32.7
27	» 1963	1.0	3.3	1.0	6.0	1.0	0.2	8.4	6.6	0.5	12.5	15.5	28.0
28	» 1964	0.9	3.3	6.7	3.5	2.5	0.8	10.0	7.5	0.3	17.7	17.8	35.5
29	» 1965	1.0	1.9	1.0	3.5	0.3	0.2	5.8	6.7	0.5	7.9	13.0	20.9
30	» 1966	1.0	tr	5.0	3.5	2.9	0.8	14.2	10.8	1.8	13.2	26.8	40.0
31	» 1966	0.9	3.3	3.3	7.5	0.3	0.3	15.0	5.8	0.9	15.6	21.7	37.3
32	» 1966	0.8	tr	2.7	4.1	2.5	0.2	10.0	5.2	1.0	10.3	16.2	26.5
33	» 1966	1.0	tr	2.5	4.4	0.2	0.2	7.5	4.4	0.9	8.3	12.8	21.1
34	» 1966	0.5	3.3	5.9	3.5	1.9	0.3	15.8	7.5	0.5	15.4	23.8	39.2
	Valore Minimo	0.4	tr	1.0	3.5	0.2	0.2	5.8	4.4	0.3	7.9	12.8	20.9
	Valore Massimo	1.0	3.3	6.7	7.5	2.9	0.8	15.8	10.8	1.0	17.8	26.8	40.0
	Valore Medio	0.8	2.1	3.8	4.8	1.4	0.4	11.4	6.6	0.7	13.2	18.8	32.0
35	Rosso com. 1965	1.0	0.2	1.0	3.5	0.3	0.2	5.8	6.7	0.5	6.2	13.0	19.2
36	» » 1966	0.6	tr	3.3	4.5	0.2	0.8	7.9	8.3	0.3	9.4	16.5	25.9
	Valore Minimo	0.3	tr	1.0	3.7	0.2	0.2	5.3	3.5	0.3	6.0	10.8	18.4
	Valore Massimo	1.0	5.9	7.5	3.5	3.3	0.8	18.3	15.0	1.8	18.7	33.5	47.1
	Valore Medio	0.8	1.8	3.5	4.7	1.3	0.4	10.9	6.5	0.6	12.4	18.0	30.4

La tecnica di rivelazione delle catechine con vanillina è stata poi adottata anche per i cromatogrammi sviluppati su carta W. 1 con i solventi Ac. Acetico 2% e Britton-Robinson, operando sempre in confronto con i test a disposizione.

Tanto con l'acido acetico 2% che con il reattivo di Britton-Robinson sono state ottenute buone separazioni delle due macchie violette, mentre la separazione delle catechine è risultata meno netta che con il BAW fase organica.

Nei prospetti 3, 4, 5 sono riportati separatamente i valori dei seguenti acidi fenolici liberi, combinati e totali espressi in mg per litro di vino: benzoici: p-ossibenzoico, protocatechico, vanillico, gallico, siringico e gentisico; cinnamici: p-cumarico, caffeico e ferulico.

Non sono riportati valori relativi agli acidi salicilico e clorogenico i quali sono risultati, in tutti i campioni di vino finora esaminati, assenti o presenti in quantità non determinabili.

Si è ritenuto opportuno esprimere le quantità degli acidi cinnamici complessivamente e non separatamente nelle due forme « cis » e « trans » eventualmente presenti, perchè, come è stato comunicato in altra nota (25), l'equilibrio delle due forme isomere può venir influenzato dalle operazioni che normalmente si eseguono per la separazione, il riconoscimento e il dosamento di detti acidi.

Dall'osservazione dei dati riportati nei citati prospetti si può rilevare:

— In tutti i vini la quantità complessiva dei tre acidi cinnamici (caffeico, p-cumarico, ferulico) è superiore alla quantità complessiva dei sette acidi benzoici (p-ossibenzoico, protocatechico, vanillico, gallico, siringico, gentisico e salicilico).

— Le quantità di acidi liberi totali (benzoici e cinnamici) sono di poco inferiori alle quantità degli acidi combinati totali.

— Gli acidi benzoici risultano sempre in maggior quantità sotto forma libera che combinata.

— Gli acidi cinnamici risultano sempre in maggior quantità sotto forma combinata che sotto forma libera.

In particolare:

— ac. ossibenzoico: presente in tutti i vini in ragione al massimo di 1 mg per litro, in quantità maggiore sotto forma libera.

— ac. protocatechico: in alcuni vini è risultato presente in quantità sensibile, in particolare sotto forma libera (6).

— ac. vanillico: presente in tutti i vini con differenze sensibili e in maggior quantità sotto forma libera.

— ac. gallico: presente in tutti i vini in quantità sensibile e alquanto omogenea, in maggior quantità sotto forma libera.
— ac. siringico: presente in tutti i vini, in maggior quantità sotto forma combinata.
— ac. gentisico: presente in tutti i vini solo sotto forma libera.
— ac. p-cumarico: sempre presente in forte quantità e soprattutto sotto forma combinata.
— ac. caffeico: presente sempre in forte quantità sotto forma combinata.
— ac. ferulico: presente in tutti i vini in debole quantità, ma sempre in maggior quantità sotto forma combinata.

Gli acidi o-cumarico e m-cumarico sono risultati assenti nei vini in esame. Per quanto riguarda l'acido clorogenico un solo campione di vino ha dato una macchia con le stesse caratteristiche cromatografiche dello sdoppiamento che si ottiene dall'acido clorogenico di confronto (prodotto Fluka) dopo esposizione alla luce U. V. (25). L'acido salicilico è risultato quasi sempre assente o presente in tracce non dosabili.

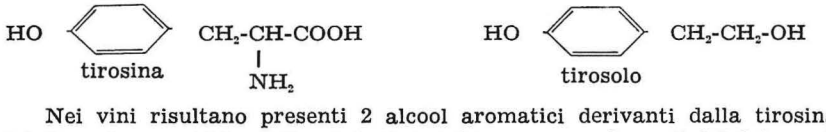
Ricerca del tirosolo

In tutti i vini esaminati si è rivelato costantemente presente in forte quantità un composto fenolico (risultato sempre assente nelle bucce) (25) identificato per tirosolo [1]), il quale viene estratto dai vini tanto con etere che con acetato di etile.

I valori medi di Rf ottenuti per cromatografia su carta e su strato sottile sono i seguenti:

su carta W. 1					su strato sottile di cellulosa		
Toluolo Ac. Ac. H_2O (4:1:5)	Benz.-Ac. Ac.-H_2O (6:7:3)		Ac. Ac. 2% discend.	BAW f. org. discend.	Ac. Ac 2%	Ac. For. 1% sat. con butanolo	BAW f. acquosa dil. 1/2
	discend.	ascend.					
0.05	0.23	0.35	0.78	0.87	0.84	0.90	0.80

[1]) Il tirosolo è un alcool fenolico derivato dalla tirosina e si forma durante la fermentazione (3) per un processo di deaminazione e decarbossilazione (Reazione di Ehrlich (10).



Nei vini risultano presenti 2 alcool aromatici derivanti dalla tirosina e dal triptofano in quantità media di 8-43 mg/litro di tirosolo e di 0.3-3.1 mg/litro di triptofolo (12). Tirosolo e triptofolo sono presenti anche nella birra (3) (11).

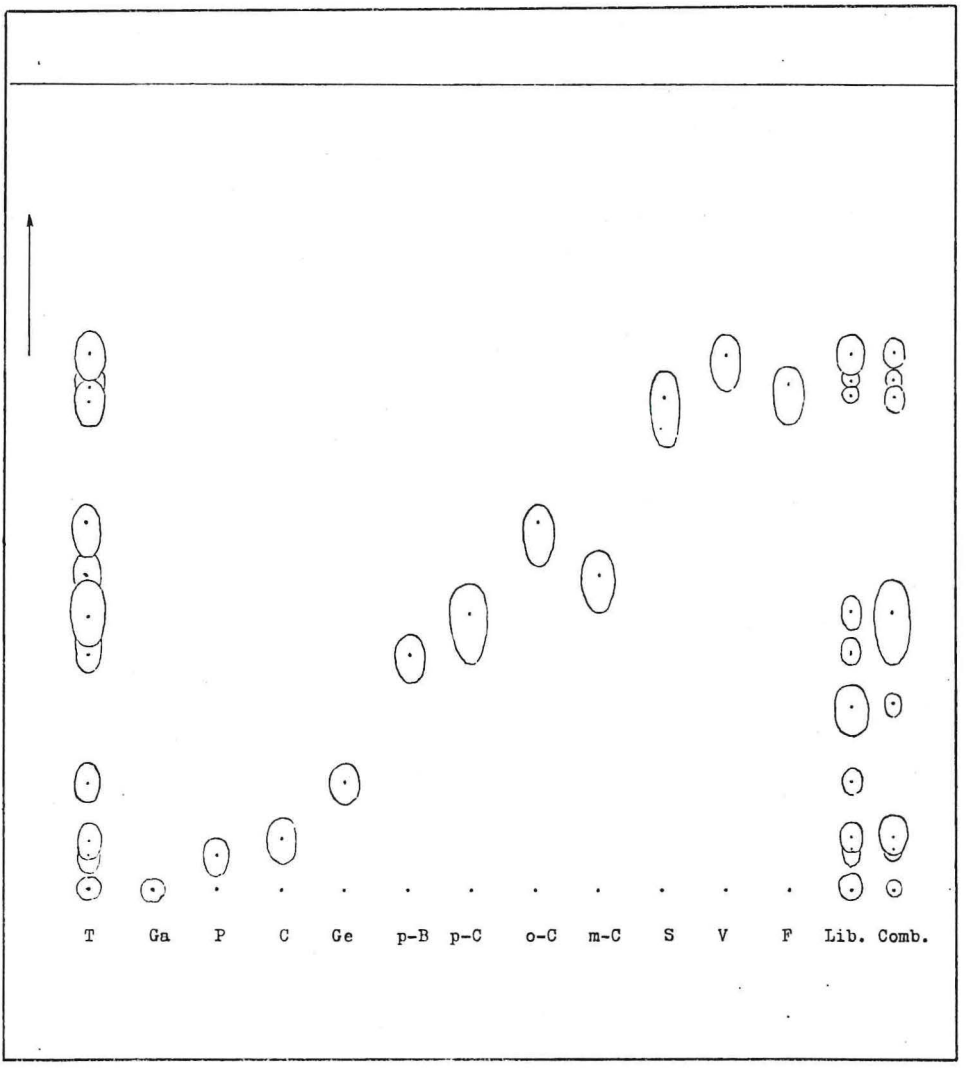


Fig. 3 - Cromatogramma su carta W. 1, solv. Benzene - Acido Acetico - Acqua di:

T = Ac. fenolici, miscela test
Ga = Ac. Gallico Rf 0,006
P = Ac. Protocatechico Rf 0,04
C = Ac. Caffeico Rf 0,07
Ge = Ac. Gentisico Rf 0,13
p-B = Ac. p-ossibenzoico Rf 0,28
p-C = Ac. p-cumarico Rf 0,34
o-C = Ac. o-cumarico Rf 0,46
m-C = Ac. m-cumarico Rf 0,39
S = Ac. Siringico Rf 0,58
V = Ac. Vanillico Rf 0,63
F = Ac. Ferulico Rf 0,60
Lib. = Ac. fenolici liberi di un vino rosso
Comb. = Ac. fenolici combinati di un vino rosso

Il tirosolo assume le seguenti colorazioni:

U.V.	—
U.V. + NH_3	—
+ $FeCl_3$ al 2%	violetto-grigio
+ p-nitroanilina	giallo
+ » » + $NaCO_3$	viola
+ Diazobenzidina	bruno

Il comportamento del tirosolo su carta W. 1 con il solvente toluolo / Ac. Ac. / H_2O concorda perfettamente con quanto riferito da Ribéreau-Gayon (16) (25). Nella Fig. 3, che riproduce il cromatogramma su carta W. 1 ottenuto con il solvente Benzene / Ac. Ac. / H_2O, si può notare la macchia relativa al tirosolo fra l'ac. gentisico (Rf 0.13) e l'ac. p-ossibenzoico (Rf 0.28), rilevando come la massima parte di esso sia presente nel vino sotto forma libera.

Il perito chimico Claudio Spessotto ha validamente collaborato nella parte analitica.

RIASSUNTO.

Le ricerche, di cui viene riferito in questa nota, hanno lo scopo di portare un contributo alla conoscenza della composizione chimica di due vini friulani, il Merlot e il Cabernet, nei riguardi dei seguenti composti fenolici: acidi fenolici, flavonoidi (flavonoli, leucoantociani, catechine) e tannini.

Sono stati isolati e determinati cromatograficamente su carta e su strato sottile sette acidi benzoici (p-ossibenzoico, protocatechico, vanillico, gallico, siringico, gentisico) e tre acidi cinnamici (p-cumarico, caffeico, ferulico); tre flavonoli (miricetina, quercetina, canferolo); sette composti che reagiscono con vanillina fra i quali sono state identificate tre catechine.

Nei 24 Merlot e 10 Cabernet esaminati sono risultati assenti i diglucosidi antocianici malvina e peonina.

In tutti i campioni di vino è risultato poi presente in quantità sensibile un composto fenolico identificato cromatograficamente come tirosolo (alcool derivato dalla tirosina).

Vengono riportati inoltre i valori di alcool, acidità totale, acidità volatile, anidride solforosa, intensità colorante, colore e tannini totali.

Dai risultati ottenuti si rileva che non esistono differenze notevoli fra i due tipi di vino nei tenori medi di ciascun composto fenolico. Si riscontrano invece differenze notevoli tra i tenori massimi e minini in ciascun tipo di vino, per influenza probabilmente della diversa vinificazione e maturazione dei campioni esaminati.

Udine, settembre 1968.

BIBLIOGRAFIA

1 BOURZEIX, M., BANIOL, P., *L'isolement des flavonols du vin par chromatographie sur couche mince de cellulose.* Ann. Technol. Agric. vol. 15,2: 211-217, 1966.

2 BOURZEIX, M., *Les dosage des flavonols du vin et des extraits de raisin.* Ann. Technol. Agric. vol. 16, 4:349-355, 1967.

3 BRAVERMANN, J. B. S., *Introduction to the biochemistry of foods* Elsevier Publ. Company, 1963.

4 CANDUSSIO, R., VISINTINI-ROMANIN M., *Sostanze fenoliche nei vini.* In preparazione.

5 CANDUSSIO, R., VISINTINI-ROMANIN M., *Sostanze fenoliche di interesse alimentare nei vini di pregio friulani.* II. Congresso Regionale dell' Alimentazione. Udine aprile 1968.

6 CARLES, J., LAMAZOU-BETBEDER, M., PECH, R., *Etat actual des nos connaissances sur quelques actions bactériennes dans les vins.* Ann. Technol. Agric. Agric. vol. 10, 1:61-71, 1961.

7 DEIBNER, L., BOURZEIX, M., CABIBEL-HUGUES, M., *Séparation des anthocyannes diglucosiedes par chromatograthie sur couche mince et leur dosage spectrophtométrique.* Ann. Technol. Agric. vol 13, 4:359-278, 1964.

8 DORIER, P., VERELLE, L. P., *Nouvelle méthode de recherche des glucosides anthocyaniques dans les vins.* Ann. Fals. Exp. Chim. N. 669. 1-10, 1966.

9 GEISSMANN, T. A., *The chemistry of flavonoid compounds.* Pergamon Press. 1962.

10 KARRER, P.,*Trattato di chimica organica.* Sansoni, Firenze 1942.

11 MCFARLANE, W. D., THOMPSON, K. D. (*Canadian Breweries, Ltd. Toronto*). *J. Inst. Brewing 70 (6), 497-504 (1964). Colorimetric methods for determination of aromatic alchols in beer.* Riass. in C. A. 62,9739 g, 1965.

12 NYKANEN LALLI, PUPUTTI ERKKI, SUOMALAINEN HEIKKI, *Gas chromatographic determination of tyrosol and tryptophol in wines and beers.* Y. Inst. Brewing 72(1), 23-28, 1966, Riass. in C. A., 64, 13352 e, 1966.

13 PIFFERI, P. G., *Thin-layer Chromatography on Silice Gel G of some Phenol Carboxylic Acids.* Vitis 5,24-26, 1965.

14 PIFFERI, *P. G., Studi sui pigmenti naturali.* Nota 5. Ricerche sui flavonoidi e sui tannini estraibili dai vini con acetato di etile. Industrie Agrarie Vol. IV, ottobre 1966.

15 RIBÉREAU-GAYON, M. P., *Les flovonoids de la baie dans le genre « Vitis ».* C. R. Acad. Sc. Paris, t. 258, 1964.

16 RIBÉREAU-GAYON, P., *Les composés phenoliques du raisin et du vin.* I. Les acides phenols. Ann. Physiol. Vég. Vol. 6, 2:119-147, 1964.

17 RIBÉREAU-GAYON, P., *Les composés phenolique du raisin du vin.* II. Les Flavonosides et les Anthocyanosides, Ann. Physiol. Vég. Vol. 6, 3:211-242, 1964.

18 RIBÉREAU-GAYON P., *Les composés phenoliques du raisin et du vin.* III. Les tanins. Ann. Physiol. Vég. Vol. 6, 4:259-282, 1964.

19 RIBÉREAU-GAYON, P., NEDELTCHEV, N., *Discussion et application des méthodes modernes de dosage des anthocyanes et des tanins dans les vins.* Ann. Technol. Agric. Vol. 14, 4:321-330, 1965.

20 RIBÉREAU-GAYON, P., STONESTREET, E., *Dosage tanins du vin rouge et determination de leur structure, Chimie Analyt.* Vol. 48, 4:188-196, 1966.

21 STONESTREET, E., *Contribution à l'Etude des Tanins et de la Matière Colorante des Vins Rouges.* Thèse. Faculté de Sciences de l'Université de Bordeaux 1965.

22 SUDRAUD, P., *Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges.* Ann. Technol. Agric. n. 2:203-208, 1958.

23 VISINTINI ROMANIN, M., *Ricerche sui pigmenti antociani nella vite e nei vini* Nota III. Le antocianine fluorescenti nelle uve di viti europee e di viti euro-americane. N. S. Staz. Chim. Agr. Sperim. di Udine, pubb. n. 80, 1965.

24 VISINTINI-ROMANIN, M., *Ricerche sui pigmenti antocianici nella vite e nei vini.* Nota IV. L'ossidazione della malvina. Riv. di Vitic. e di Enol. di Conegliano n. 2, Febbr. 1967.

25 VISINTINI-ROMANIN, M., *Ricerche sugli acidi fenolici delle uve e dei vini.* N. S. Staz. Chim. Agr. Sperim. di Udine, Pubb. n. 103, 1968.